UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1898-1899. N° 1

SUR LA PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS DES ARSÉNIURES ALCALINO-TERREUX

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de pharmacien de 1re classe

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 18 FÉVRIER 1899

Par **Paul LEBEAU**

Né à Boiscommun (Loiret), le 19 décembre 1868

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PRÉPARATEUR DU COURS DE TOXICOLOGIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Jury MM. MOISSAN, *président*.
VILLIERS-MORIAMÉ, *professeur*.
GAUTIER, *agrégé*.

PARIS

JOUVE ET BOYER

IMPRIMERIE DES ÉCOLES

15, rue Racine, 15

1899



UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1898-1899. N° 2

SUR LA PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS DES ARSÉNIURES ALCALINO-TERREUX

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de pharmacien de 1[re] classe

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 18 FÉVRIER 1899

Par **Paul LEBEAU**

Né à Boiscommun (Loiret), le 19 décembre 1868

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PRÉPARATEUR DU COURS DE TOXICOLOGIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Jury { MM. MOISSAN, *président*.
VILLIERS-MORIAME, *professeur*.
GAUTIER, *agrégé*.

PARIS

JOUVE ET BOYER

IMPRIMERIE DES ÉCOLES

15, rue Racine, 15

1899

Personnel de l'École Supérieure de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur O. ✻, ✿ I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, C ✻, ✿ I.
É. MADOULÉ, Secrétaire, ✿ I.

PROFESSEURS

MM. PLANCHON, O ✻, ✿ I. . .	Matière médicale.
A. MILNE-EDWARDS, Membre de l'Institut, C ✻, ✿ I.	Zoologie.
RICHE, O ✻, ✿ I	Chimie minérale.
JUNFGLEISCH, ✻, ✿ I. . .	Chimie organique.
LE ROUX, O ✻, ✿ I . . .	Physique.
BOUCHARDAT, ✻ ✿ I. . .	Hydrologie et minéralogie.
PRUNIER, ✿ I	Pharmacie chimique.
MOISSAN, Membre de l'Institut, O ✻, ✿ I	Toxicologie.
GUIGNARD. Membre de l'Institut, ✻, ✿ I.	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAMÉ, ✿ I. .	Chimie analytique.
BOURQUELOT, ✿ I. . . .	Pharmacie galénique.
BEAUREGARD, ✻ ✿ I. . .	Cryptogamie.

Directeur et professeur honoraires :
M. CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✿ I.
Professeurs honoraires :
MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. C. ✻, ✿ I.
MARCHAND, ✿ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. LEIDIÉ, ✿ I
GAUTIER, ✿ A.
OUVRARD, ✿ A.

MM. BERTHELOT, ✿, A.
RADAIS, ✿ A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. GRIMBERT.	Chimie générale.
LEXTREIT, ✿ I.	Chimie analytique.
PERROT, ✿ A	Micrographie.
QUESNEVILLE, ✿ I . . .	Physique.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. CHASTAING, ✿ I.
Bibliothécaire : M. DORVEAUX, ✿ I.

A

MONSIEUR HENRI MOISSAN

Membre de l'Institut.

Témoignage de profonde gratitude.



SUR LA

PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS

DES

ARSÉNIURES ALCALINO - TERREUX

La plupart des métaux sont susceptibles de s'unir directement à l'arsénic avec dégagement de chaleur. Malgré cette facilité de combinaison, le nombre des arséniures métalliques définis et cristallisés est fort limité. Leur préparation présente en effet un assez grand nombre de difficultés dont nous nous sommes rendu compte en essayant d'appliquer les méthodes connues jusqu'à ce jour.

L'action directe de l'arsenic sur un métal donne en général des composés d'aspect métallique, fondus, à cassure cristalline mais presque toujours constitués par un arséniure défini en solution dans un excès

d'arsénic ou de métal, ou encore dissolvant l'excès de l'un ou l'autre de ses constituants. C'est ainsi, par exemple, que les arséniures alcalins préparés par union directe renferment toujours un excès de métal ou d'arsénic en dissolution. Les produits ainsi obtenus présentent une composition variable pour chaque expérience, alors même que l'on a mélangé les deux corps simples dans le rapport correspondant aux formules assignées à ces composés par Gay-Lussac et Thénard. Cela tient à ce qu'au moment de la réaction qui se fait avec un grand dégagement de chaleur il se volatilise une partie notable de l'arsénic ou du métal avant que la combinaison ne soit complète. On observe un fait analogue dans la préparation de l'arséniure de zinc.

L'hydrogène arsenié réagissant à chaud sur les métaux ne donne pas de meilleurs résultats. La facile décomposition de ce gaz à la température ordinaire du laboratoire, en arsenic et hydrogène, nous ramène presque toujours au cas précédent. Quant aux précipités que donne l'hydrogène arsenié dans les solutions métalliques, nous pouvons dire que jusqu'ici ni leurs propriétés, ni leurs circonstances de formation n'ont été suffisamment étudiées.

Ce que nous venons de dire des arséniures s'appliquent également à une classe de composés voi-

sins ; les antimoniures. Nous avons pensé qu'il était utile de reprendre méthodiquement l'étude de ces combinaisons binaires métalliques de l'arsenic et de l'antimoine. Il était en outre intéressant de reconnaître si l'emploi des méthodes du four électrique que mon maître, M. Henri Moissan a déjà rendu si fécondes, ne permettrait pas d'obtenir aisément des arséniures et des antimoniures définis et en même temps d'étudier leur stabilité à ces températures élevées.

Nous avons tout d'abord entrepris une série d'expériences, notamment sur la réduction des arséniates et des antimoniates par le charbon. Ces essais préliminaires ont fourni des résultats satisfaisants qui nous ont encouragé à poursuivre ces recherches. Nous présenterons ici l'étude que nous avons faite des arséniures de calcium, de strontium et de baryum.

Ces recherches ont été effectuées à l'école supérieure de pharmacie de Paris dans le laboratoire de M. Henri Moissan auquel je suis heureux d'adresser une fois de plus l'hommage de ma profonde gratitude.

CHAPITRE I

ARSÉNIURE DE CALCIUM

Historique. — La préparation de l'arséniure de calcium a été tentée par Soubeiran (1) en faisant passer sur la chaux vive des vapeurs d'arsénic entraînées par un courant d'hydrogène. Il fit des essais comparatifs avec la baryte et la chaux :

« Dans ces expériences, dit-il, la baryte devient noire et il se fait de l'arséniate et de l'arséniure de baryum. La décomposition est toujours très imparfaite et des parcelles d'oxyde obéissent seules à l'action décomposante de l'arsenic. La chaux présente des phénomènes tout à fait semblables. » Récemment (2) dans son ***Etude des propriétés du calcium pur***, M. Moissan a signalé la formation d'un arséniure de calcium dans l'action des vapeurs d'arsénic sur ce métal.

1. Soubeiran. *Mémoires sur les arséniures d'hydrogène. Annales de Chimie et de Physique.* 2e série, tome 43, p. 412.
2. H. Moissan. *Propriétés du calcium. Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, tome 127, p. 584.

Cette réaction nous a servi à préparer un arséniure de calcium de synthèse identique à celui que nous avons obtenu au four électrique par réduction de l'arséniure de calcium par le charbon.

PRÉPARATIONS DE L'ARSÉNIURE DE CALCIUM.

Préparation de l'arséniure de calcium au four électrique.

On fait un mélange intime d'arséniate de calcium et de charbon (arséniate tricalcique sec et coke de pétrole). L'arséniate de calcium a été préalablement desséché par calcination au four Perrot. On emploie les proportions suivantes :

Arséniate de calcium....	100 parties.
Charbon.	30 ».

On ajoute un peu d'essence de térébenthine de manière à pouvoir obtenir par compression des agglomérés de consistance suffisante. On calcine ensuite afin d'éliminer les produits volatils et l'on remplit ensuite avec la masse obtenue les creusets de charbon qui doivent être disposés dans le four électrique.

Ces creusets sont chauffés de deux à trois minutes avec un courant de 950 à 1000 ampères sous 45 volts. Le creuset est retiré du four et immédiatement recouvert d'une plaque de charbon afin d'éviter l'oxydation de la substance. Cette dernière est recueillie encore chaude et on la conserve dans des flacons bien bouchés ou mieux dans des tubes scellés.

On obtient ainsi une masse fondue renfermant un arséniure de calcium presque toujours mélangé d'un peu de carbure de calcium et de graphite.

On peut encore employer au lieu de creuset un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités, et dans lequel on introduit le mélange d'arséniate et de charbon. Ce tube est disposé dans le four électrique à tube. On chauffe dans ce cas quatre minutes avec un même courant.

Préparation par union directe du calcium et de l'arsenic.

Nous avons utilisé l'action de l'arsenic sur le calcium pour préparer une certaine quantité d'arséniure en vue de le comparer avec le corps obtenu au four électrique.

A cet effet, un tube de verre de Bohême de 0 m. 50 fermé à l'une de ses extrémités est placé sur une grille à analyse de manière à pouvoir être chauffé sur les 2/3 de sa longueur.

On a disposé au fond de ce tube une certaine quantité d'arsenic récemment sublimé, puis une ou deux nacelles de porcelaine remplies de cristaux de calcium. Le tube de Bohême est relié à une pompe à mercure qui permet de faire le vide dans l'appareil. On volatilise l'arsenic, et l'on élève ensuite progressivement la température dans la portion du tube renfermant les nacelles. Lorsque le rouge sombre est atteint une réaction très vive se produit, le calcium brûle dans la vapeur d'arsenic avec une belle incandescence. On cesse alors de chauffer, et, lorsque le tube est complètement refroidi, on laisse rentrer de l'air sec. Le produit restant dans les nacelles, est un arséniure de calcium pur.

Préparation au moyen du gaz hydrogène arsenié liquéfié et du calcium.

Le gaz hydrogène arsénié liquéfié réagit lentement sur le calcium cristallisé et le transforme complètement par un contact prolongé en une matière d'un brun rougeâtre qui retient de l'hydrogène arsénié. Cette

substance est vraisemblablement une combinaison d'hydrogène arsenié et d'arséniure de calcium. Dans le vide et sous l'influence d'une élévation de température le produit prend une teinte plus foncée en même temps qu'il se dégage un gaz entièrement absorbable par le sulfate de cuivre. Le résidu brun est de l'arséniure de calcium pur.

Préparation par l'action de l'hydrogène arsénié sur le calcium-ammonium.

Nous avons étudié l'action de l'hydrogène arsenié sur le calcium ammonium préparé par la méthode de M. Moissan (1).

Dans un tube en U nous avons placé une certaine quantité de calcium cristallisé. Ce tube identique aux tubes en V à robinet que l'on emploie pour les analyses organiques avait l'une de ses branches en communication avec un tube à dégagement se rendant sur la cuve à mercure, l'autre était relié à un tube en T portant un robinet à 3 voies permettant de faire passer dans l'appareil successivement un courant de gaz ammoniac et un courant de gaz hydrogène arsenié.

1. H. Moissan. *Préparation du lithium ammonium, du calcium ammonium et des amidures de lithium et de calcium. C. R. de l'Acad. des Sciences.* tome 127, p. 685.

Lorsque le tube en U a été complètement purgé d'air, et mis en communication avec l'appareil producteur de gaz ammoniac, on a refroidi à 80° au moyen d'un mélange d'anhydride carbonique solide et d'acétone. Le gaz s'est immédiatement liquéfié, et il s'est produit du calcium ammonium, que l'on a maintenu en solution dans un excès de liquide. A ce moment, on a fait arriver le gaz hydrogène arsenié, et interrompu le courant de gaz ammoniac. La solution bleue de calcium ammonium se décolore peu à peu, et le liquide prend une teinte jaune analogue à celle d'une dissolution de chromate neutre de potassium; en même temps il se dépose un corps cristallisé de couleur jaune clair. Ce produit dont nous n'avons pu encore déterminer exactement la composition est une combinaison d'arséniure de calcium avec l'hydrogène arsenié et le gaz ammoniac. Chauffée dans le vide à 150°, elle se dissocie en laissant de l'arséniure de calcium brun.

Toutes ces préparations nous ont donné un arséniure de calcium de composition identique. Seule la réduction de l'arséniate de calcium par le charbon constitue une véritable préparation qui permettrait de produire l'arséniure de calcium en grande masse, avec autant de facilité que le carbure de calcium.

ANALYSE ET SYNTHÈSE DE L'ARSÉNIURE DE CALCIUM

Les corps que nous avons obtenus, soit par réduction de l'arséniate de calcium, soit par union directe du calcium et de l'arsénic, soit par l'action de l'hydrogène arsenié liquide, sur le calcium ou sur le calcium-ammonium, présentent la même composition et répondent à la formule $As^2 Ca^3$, ainsi que l'établissent les résultats analytiques ci-dessous :

1° *Arséniure de calcium préparé au four électrique.*

			Théorie p. $As_2 Ca_3$
Ca	45.18	44.83	44.44
As	54.83	55.17	55,55

Cet arséniure renfermant toujours une petite quantité de carbure de calcium et de graphite, l'analyse a dû être faite de la façon suivante :

Un fragment d'arséniure bien homogène a été divisé rapidement et sur ce même échantillon, on a déterminé, la quantité de carbure de calcium et l'ar-

senic en dosant l'acétylène dégagé en même temps que l'hydrogène arsenié, sous l'action de l'eau.

L'arsenic a été dosé en faisant passer les gaz résultant de la décomposition par l'eau d'un poids donné d'arséniure dans deux tubes à boules juxtaposés renfermant une solution de nitrate d'argent. On oxydait par l'eau de brome qui éliminait aussi l'excès d'argent et l'arsenic précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien était pesé sous cette forme après dessiccation a 100° jusqu'à poids constant.

Le résidu d'hydrate de calcium et de graphite, après l'action de l'eau était repris par l'acide azotique étendu, le graphite insoluble était recueilli et pesé sur filtre taré. Dans le liquide filtré, le calcium était précipité sous forme d'oxalate et pesé à l'état d'oxyde. Les chiffres donnés plus haut représentent le rapport de l'arsenic au calcium après déduction des impuretés :

2° *Arséniure de calcium préparé par l'action du calcium sur l'arsenic.*

	I	II	III	Théorie p. As^2Ca^3
Ca...	44.44	43.42	45.62	44.44
As...	55.18	56.87	55.31	55.55

3° *Arséniure de calcium préparé par l'action de l'hydrogène arsénié liquide sur le calcium.*

		Théorie p. $As^2 Ca^3$
Ca...	43.98	44.44
As...	54.89	55.55

4° *Arséniure de calcium provenant de l'action de l'hydrogène arsenié liquide sur le calcium ammonium.*

		Théorie p. $As^2 Ca^3$
Ca...	44.23	44.44
As...	54.79	55.55

Enfin nous avons réalisé la synthèse en poids de l'arséniure de calcium.

Un poids exactement déterminé de calcium cristallin a été placé dans une nacelle de nickel tarée, on a soumis ce calcium à l'action des vapeurs d'arsenic dans le vide, à la température du rouge sombre après combinaison, on a laissé refroidir et pesé ensuite le composé formé, ce qui permettait de calculer l'augmentation du poids pour cent de calcium.

	I	II	Théorie p. $As^2 Ca^3$
Augmentation 0/0	225.92	226.13	225 0/0

Toutes ces déterminations confirment la formule $As^2 Ca^3$.

PROPRIÉTÉS DE L'ARSÉNIURE DE CALCIUM

L'arséniure de calcium préparé au four électrique a l'aspect d'une masse fondue à texture cristalline, rappelant le carbure de calcium. Pulvérisé et examiné au microscope, il se présente en fragments transparents, d'une coloration rouge brun presque identique à celle de l'azoture de calcium décrit par M. Moissan (1).

L'arséniure que l'on obtient par union directe est d'aspect tout différent.

Examiné avec un faible grossissement ce composé paraît opaque et d'éclat métallique ; il a conservé la forme cristalline du calcium, et qui tend à montrer que sa fusion ne se produit qu'à une température relativemment élevée. C'est à cette circonstance que

1. H. Moissan. *Préparation et propriétés de l'azoture de calcium. Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, tome 127, p. 497.

nous devons que l'arséniure de calcium ne dissolve pas un excès d'arsenic qu'il serait presque impossible d'éliminer par volatilisation. Ce même arséniure broyé en petits fragments et observé sous un grossissement de 300 diamètres, apparaît transparent et d'une coloration semblable à celle de l'arséniure préparé au four électrique. L'aspect métallique est dû à un faible dépôt d'arsenic qu'il est difficile d'éviter totalement pendant le refroidissement.

L'arséniure de calcium, ne présente pas une grande dureté. Il raye la calcite mais ne raye pas le verre, sa densité est 2,5 a + 15°.

Ce composé est d'une activité chimique assez grande ; aussi le fluor l'attaque à froid, le chlore vers 200° ; la vapeur de brome et la vapeur d'iode réagissent avec incandescence au-dessous du rouge. Dans ces réactions il se produit des combinaisons halogenées correspondantes.

L'arséniure de calcium, chauffé dans l'hydrogène, ne change pas d'aspect et ne donne pas d'hydrure vers 700-800°. Il reste inaltéré dans l'air ou l'oxygène sec. Dès que l'on élève la température, il s'oxyde d'abord lentement, puis brûle avec éclat surtout dans l'oxygène pur, avec formation d'arséniate de calcium fondu lorsque ce gaz est en excès. Si, au contraire, le courant d'oxygène est lent, il se subli-

me de l'acide arsénieux et même de l'arsenic. Le soufre réagit au rouge sombre avec incandescence en donnant un sulfure double.

Le bore est sans action à 1000°; il en est de même du carbone. Toutefois ce dernier peut décomposer complètement l'arséniure de calcium à la température du four électrique en donnant du carbure de calcium ; après une chauffe de huit à dix minutes, l'arsenic est complètement éliminé. Cette réaction montre combien il est difficile d'obtenir un arséniure absolument exempt de carbure ; aussi la durée de la chauffe ne doit-elle jamais dépasser trois minutes.

Un très grand nombre de composés réagissent sur l'arséniure de calcium. L'eau fournit notamment une réaction intéressante ; l'arséniure la décompose à froid avec formation d'hydrogène arsenié AsH^3 sans hydrogène et d'hydrate de calcium. La décomposition a lieu très régulièrement comme celle du carbure de calcium, c'est un excellent procédé de préparation de l'hydrogène arsénié. Tout l'arsenic est éliminé à l'état d'hydrure gazeux. Avec l'arséniure obtenu par synthèse, la réaction est un peu différente ; la décomposition se produit brusquement ; il se forme, outre l'hydrogène arsenié, un produit floconneux brun, d'aspect identique à l'arséniure solide

signalé dans la décomposition par l'eau des arséniures alcalins.

Le gaz renferme une certaine quantité d'hydrogène libre qui peut atteindre 7 à 8 0/0. La chaleur dégagée dans cette réaction est certainement la cause de cette production secondaire d'hydrure solide et d'hydrogène. A l'air humide, ce corps se décompose d'une façon constante ; il faut donc éviter de le manier en trop grande quantité au contact de l'air humide et d'opérer toujours sous une hotte à fort tirage, si l'on ne veut pas être incommodé par l'hydrogène arsenié résultant de cette décomposition.

L'hydrogène sulfuré et les hydracides gazeux, réagissent au rouge, il se sublime de l'arsenic et il reste un sel de calcium correspondant à l'hydracide employé.

Les oxydants réduisent l'arséniure de calcium avec facilité, notamment l'azotate, le chlorate et le permanganate de potassium, qui l'oxydent avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Projeté dans l'acide azotique fumant, l'arséniure n'est pas sensiblement attaqué à froid ; si l'on chauffe légèrement, l'attaque commence et est rapidement complète.

L'acide sulfurique concentré est réduit déjà à froid à l'état d'acide sulfureux.

Un très grand nombre de sels métalliques sont dé-

composés par l'arséniure de calcium. Les chlorures mercureux et mercurique fournissent du chlorure de calcium et un sublimé de mercure et d'arsenic ; il se forme en outre un peu de chlorure d'arsenic. Le fluorure de plomb, donne du fluorure d'arsenic et un résidu gris renfermant du plomb et du calcium en partie à l'état de fluorure. Les fluorures, chlorures, bromures et iodures alcalins ne sont pas réduits à 1000°.

CHAPITRE II

ARSÉNIURE DE STRONTIUM.

L'arséniure de strontium n'avait pas encore été préparé jusqu'ici.

Préparation de l'arséniure de strontium.

Le strontium métallique étant très difficile à préparer nous avons dû nous servir exclusivement de la réduction de l'arséniate de strontium par le charbon pour préparer l'arséniure de ce métal.

Le mélange d'arséniate et de charbon est préparé ainsi que nous l'avons indiqué pour l'arséniure de calcium. Les proportions employées sont les suivantes :

Arséniate de strontium....	100 p.
Coke de pétrole pulv. . .	18 p.

La durée de la chauffe est de trois minutes pour un courant de 950 ampères sous 45 volts. La préparation réussit également bien dans un tube de charbon, comme dans le cas du composé de calcium.

Le produit doit être introduit chaud dans les flacons que l'on ferme hermétiquement ou mieux encore dans des tubes scellés.

ANALYSE DE L'ARSÉNIURE DE STRONTIUM

L'analyse de l'arséniure de strontium a été faite de la même façon que celle de l'arséniure de calcium.

Le strontium a été pesé sous forme de sulfate. Les chiffres ci-dessous expriment le rapport du du strontium à l'arsenic, déduction faite de la petite quantité de carbure de calcium qui s'est formé en même temps.

	I	II	III	Théorie p. As^2Sa^3
Sr. 0/0	62.83	63.13	62.97	63.63
As......	37.17	36.88	37.03	36.36

PROPRIÉTÉS DE L'ARSÉNIURE DE STRONTIUM

L'aspect de l'arséniure de strontium n'est pas sensiblement différent de celui de l'arséniure de calcium. Comme ce dernier il est transparent au microscope et présente une coloration brun rouge.

Sa densité a + 15° = 3.6.

D'une façon générale il s'attaque plus facilement que le composé de calcium.

Le fluor réagit à froid avec incandescence et production de fumées blanches de fluorure d'arsénic. Le chlore l'attaque avec production d'incandesence vive à + 160°. Dans le brome la réaction s'effectue au-dessus de 200°. Il brûle également dans la vapeur d'iode surchauffée.

L'oxygène et la vapeur de soufre donnent lieu à une combustion vive au-dessus du rouge sombre. Les autres métalloïdes se comportent d'une façon identique avec ce composé comme avec celui du calcium.

Le carbone le décompose à la température du four électrique et le transforme intégralement en carbure,

CHAPITRE II

ARSÉNIURE DE BARYUM

Historique. — Nous avons relaté plus haut l'expérience de Soubeiran concernant l'action de la vapeur d'arsenic sur la baryte caustique. Ce savant a également fait réagir l'hydrogène arsenié sur cet oxyde. Nous rappellerons exactement son expérience :

« En chauffant de l'hydrogène arséniqué dans une cloche courbe avec de la baryte pure et bien exempte d'eau, cet oxyde se décompose ; il devient noir sans qu'il y ait production de lumière et de l'hydrogène pur remplit la cloche : quelques portions de gaz arseniqué sont cependant décomposées par le seul effet de la chaleur. Aussi un léger enduit d'arsenic tapisse quelques points de la cloche. La matière brune en laquelle s'est changée la baryte, est un mélange d'ar-

séniure, d'arsénite et de baryte (1). » Nous n'avons eu connaissance d'aucun travail publié depuis cette époque sur les arséniures alcalino-terreux.

PRÉPARATION DE L'ARSÉNIURE DE BARYUM

La difficulté de la préparation du baryum pur ne nous a permis d'employer comme pour le strontium, que la réduction de l'arséniate de baryum par le charbon.

Nous avons utilisé le mélange suivant :

Arséniate de baryum	70 p.
Coke de pétrole.	10 p.

Durée de la chauffe 3' avec un courant de 950 ampères sous 45 volts.

Le produit obtenu est de l'arséniure de baryum sensiblement pur.

ANALYSE DE L'ARSÉNIURE DE BARYUM

Le baryum a été pesé sous forme de sulfate et, comme pour les arséniures précédents, les chiffres

1. Soubeiran *Loc. cit.*

ci-dessous représentent le rapport du baryum à l'arsenic en tenant compte carbure de baryum existant dans les échantillons analysés. Il nous a été possible d'obtenir un arséniure à peu près pur ne renfermant que des traces de carbure. Les analyses 4 et 5 se rapportent à cet échantillon.

	I	II	III	IV	V	Théorie p. As_2Ba_3.
Ba.	73.40	72.43	72.91	72.65	72.80	73.27
As.	26.60	27.57	27.09	24.98	25.32	26.73

PROPRIÉTÉS DE L'ARSÉNIURE DE BARYUM

L'arséniure de baryum présente une coloration un peu plus foncée que les deux autres arséniures alcalino-terreux. Au microscope sa coloration est sensiblement la même. Il paraît plus fusible et donne une masse plus compacte.

Sa densité est de 4.1 a + 15°

Ses propriétés chimiques sont tout à fait comparables à celles des arséniures de calcium et de strontium, quoique nettement plus énergiques. Il brûle à froid dans le fluor, le chlore et même le brome.

Un fragment d'arséniure de baryum projeté dans le brome liquide s'enflamme, tournoie à la surface du liquide en donnant une incandescence très vive.

Dans l'oxygène il brûle vers 300° et dans la vapeur de soufre au-dessous du rouge sombre.

D'une façon générale il présente une activité chimique plus grande, que les arséniures de calcium et de strontium.

CONCLUSIONS

Des recherches que nous venons d'exposer il résulte :

1° Que l'emploi du four électrique permet d'obtenir des arséniures cristallisés par la réduction des arséniates au moyen du charbon.

2° Le calcium, le strontium et le baryum donnent avec l'arsenic des composés répondant à la formule $As^2 X^3$, type de formule des azotures de ces métaux.

3° Ces composés ont la propriété de décomposer l'eau à la température ordinaire en donnant de l'hydrogène arsenié gazeux et l'hydrate alcalino-terreux correspondant. Ce qui rapproche ces corps de l'hydrure et du carbure de calcium.

4° Les arséniures alcalino-terreux sont des combinaisons douées d'une grande activité chimique et le composé de baryum paraît être celui qui possède cette propriété au plus haut point.

5° Nous avons pu préparer l'arséniure de calcium

par des procédés nouveaux qui permettront d'obtenir dans un grand état de pureté les composés de l'arsenic et des métaux formant des métaux ammoniums.

6° Nous avons signalé la formation d'une nouvelle classe de composés résultant de la combinaison de l'hydrogène arsenié avec les arséniure métalliques.

7° Enfin la préparation même des arséniures alcalino-terreux au four électrique montre que ces composés présentent une stabilité que nos connaissances antérieures sur les arséniures métalliques ne nous permettaient pas de supposer.

Vu, bon à imprimer,
Le Président de la thèse,
Henri MOISSAN

Vu : le Directeur de l'Ecole,
G. PLANCHON



Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.
GRÉARD

Imprimerie Jouve et Boyer, 15, rue Racine, Paris.

Imprimerie des Écoles, Jouve et Boyer, 15, rue Racine, Paris.